

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-187756
 (43)Date of publication of application : 17.08.1987

(51)Int.Cl. C08L 67/02
 C08L 57/04

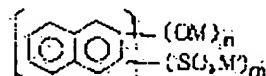
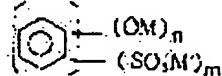
(21)Application number : 61-028898 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
 (22)Date of filing : 14.02.1986 (72)Inventor : SAITO KUNIO

(54) POLYESTER MOLDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled molding material which has plasticity and excellent melt stability during molding and gives moldings having little burr, consisting of polyethylene terephthalate and a vinyl copolymer contg. a specified amount of glycidyl methacrylate.

CONSTITUTION: 100pts.wt. in total, of 99.9W50wt% polyethylene terephthalate (A) having an intrinsic viscosity of not lower than 0.35 (in a soln. mixture of 6pts.wt. phenol and 4pts.wt. tetrachloroethane at 35°C), composed of at least 80mol% of ethylene terephthalate units and 0.05W5wt% compd. of formula I or II (wherein M and M' are the same or different groups and each is an alkali metal; and n and m are each 1 or 1) and 0.01W50wt% vinyl copolymer (B) having at least 5mol% of glycidyl methacrylate units (e.g., a glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymer) is blended with 5W100pts.wt. reinforcing agent (C) such as glass fiber having an aspect ratio of not lower than 10, etc., and a halogen-contg. flame retarder or an Sb compd. (D).



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

JP62187756 A

POLYESTER MOLDING MATERIAL

ASAHI CHEM IND CO LTD

Abstract:

PURPOSE: To provide the titled molding material which has plasticity and excellent melt stability during molding and gives moldings having little burr, consisting of polyethylene terephthalate and a vinyl copolymer contg. a specified amount of glycidyl methacrylate. **CONSTITUTION:** 100pts.wt. in total, of 99.9W50wt% polyethylene terephthalate (A) having an intrinsic viscosity of not lower than 0.35 (in a soln. mixture of 6pts.wt. phenol and 4pts.wt. tetrachloroethane at 35°C), composed of at least 80mol% of ethylene terephthalate units and 0. 05W5wt% compd. of formula I or II (wherein M and M' are the same or different groups and each is an alkali metal; and n and m are each 1 or 1) and 0.01W50wt% vinyl copolymer (B) having at least 5mol% of glycidyl methacrylate units (e.g., a glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymer) is blended with 5W100pts.wt. reinforcing agent (C) such as glass fiber having an aspect ratio of not lower than 10, etc., and a halogen-contg. flame retarder or an Sb compd. (D).

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

Inventor(s):

SAITO KUNIO

Application No. 61028898 JP61028898 JP, Filed 19860214, A1 Published 19870817

Intl Class: C08L06702

C08L05704

Patents Citing This One (1):

WO9307215 A1 19930415 KANEKA FUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF

JP62187756

Publication Title:

POLYESTER MOLDING MATERIAL

Abstract:

PURPOSE: To provide the titled molding material which has plasticity and excellent melt stability during molding and gives moldings having little burr, consisting of polyethylene terephthalate and a vinyl copolymer contg. a specified amount of glycidyl methacrylate.

CONSTITUTION: 100pts.wt. in total, of 99.9-50wt% polyethylene terephthalate (A) having an intrinsic viscosity of not lower than 0.35 (in a soln. mixture of 6pts.wt. phenol and 4pts.wt. tetrachloroethane at 35 deg.C), composed of at least 80mol% of ethylene terephthalate units and 0.05-5wt% compd. of formula I or II (wherein M and M' are the same or different groups and each is an alkali metal; and n and m are each 1 or 1) and 0.01-50wt% vinyl copolymer (B) having at least 5mol% of glycidyl methacrylate units (e.g., a glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymer) is blended with 5-100pts.wt. reinforcing agent (C) such as glass fiber having an aspect ratio of not lower than 10, etc., and a halogen-contg. flame retarder or an Sb compd. (D).

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-187756

⑪ Int.Cl.

C 08 L 67/02
57/04

識別記号

L NZ
LMK

庁内整理番号

6904-4J
7445-4J

⑪公開 昭和62年(1987)8月17日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑫発明の名称 ポリエステル成形材料

⑬特願 昭61-28898

⑭出願 昭61(1986)2月14日

⑮発明者 斎藤 邦雄 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑯出願人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明細書

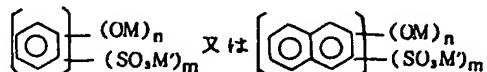
1. 発明の名称

ポリエステル成形材料

2. 特許請求の範囲

(1)、(A)固有粘度0.35以上のポリエチレンテレフタレート9.9.9～50重量%
(B)グリシジルメタクリレート5モル%以上を含むビニル系共重合体0.1～50重量%
からなるポリエステル成形材料

(2)、(A)成分のポリエチレンテレフタレートが一般式



(式中のM及びM'は同一又は相異なるアルカリ金属、n及びmは1又は2である。)
で表される化合物を0.05～5重量%含有するポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第1項記載のポリエステル成形材料

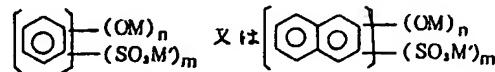
(3)、(A)固有粘度0.35以上のポリエチレンテレフタレート9.9.9～40重量%

(B)グリシジルメタクリレート5モル%以上を含むビニル系共重合体0.1～50重量%

(C)分子量2000以上の脂肪族ポリエステル1～10重量%

からなるポリエステル成形材料

(4)、(A)成分のポリエチレンテレフタレートが一般式



(式中のM及びM'は同一又は相異なるアルカリ金属、n及びmは1又は2である。)

で表される化合物を0.05～5重量%含有するポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第3項記載のポリエステル成形材料

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、成形用熱可塑性ポリエステルに関し、

更に詳しくは、成形加工時溶融安定性に優れ、バリを著しく抑制できた成形品を与える新規なポリエステル組成物に関する。

〔従来の技術とその問題点〕

ポリエチレンテレフタレートは、機械的性質、耐熱性、電気的性質、耐薬品性に優れており、繊維、フィルム、ボトル或いはエンジニアリングプラスチックとして多くの製品に使用されている。しかしながら特にエンジニアリングプラスチック用途において分割型の金型を使用する押出成形や射出成形では、金型内に溶融樹脂が充填される時、溶融粘度が低い場合特に、金型の合わせ目に樹脂が逃げる現象が起こり、でき上がった成形品はバリをつけたままの成形品が得られる。このような成形品は、成形品自体の物性に悪影響はないが、外観上成形品1個ずつバリを削らなければならず、極めて多くの労力を要する。また削り跡が残り商品価値を低下させることになる。又、小さい部品においてはバリ取りもむずかしく、バリの発生した成形品は不良品になることさえある。

等のような強化材入樹脂を混練して樹脂化する場合、剪断熱の発生により加工強度は、押出機バーレルの温度の設定よりかなり高くなり300℃を越えると、配合物の分解が起こり結果的には、組成物全体の分解を促してしまうことがある。

又、成形部品の軽薄短小化によつて、射出成形機の可塑化容量に対し射出量の割合が小さくなりつつある。このことは、射出成形機内で溶融滞留している時間が長くなる傾向にあり、溶融温度を下げられても、時間が長くなることにより分解が起こり好ましくない。

又、特開昭55-82748号公報には、低分子量のエステル型エポキシを配合する例が開示されている。しかしながらこのような化合物は、溶融混練する時に分散性が悪く、不均一に分散するため溶融粘度の差が起こる。

このような現象は、エポキシ基の反応性が極めて速いために、樹脂中へ分散が完了する前に配合剤自身が架橋反応を起こすためと思われる。更に配合剤自身が架橋反応を起こすことにより黄色の粒

ポリエチレンテレフタレートは、結晶性を改良するため、結晶化促進剤として例えば、特公昭55-47058号公報にはネオベンチルグリコールの安息香酸エステル、特開昭57-192450号公報にはカーボラクトンの安息香酸エステルなど、低分子量化合物の配合例が開示されている。そのためにポリエチレンテレフタレート自身がポリアミド樹脂や、同じポリエステルのポリブチレンテレフタレート等とは異なり、元来溶融粘度が低い性質と相俟つて、極めて溶融粘度の低い組成物になつてゐるため一層バリの発生が容易に起こりやすくなつた。その結果ポリエチレンテレフタレートは、きわめて成形加工がむずかしい樹脂になつてゐる。このような欠点を解決するために、例えば特開昭53-42240号公報には、溶融粘度を高める方法として、ポリエチレンテレフタレートに、トリグリシジルイソシアヌレートとアクリル酸を配合する例が開示されている。しかしながらこのような化合物を使用する場合、低い加工温度と短かい溶融時間では確かに効果があるか、例えばガラス繊維

子として見え外観上からも好ましくない。このためポリエチレンテレフタレート本来の優れた機械的性質や結晶性を損なうことなく成形加工時に発生するバリを抑制又は防止することが強く求められているのが実情である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、このような事情に鑑み、ポリエチレンテレフタレートについて、機械的性質や結晶性を損なわず通常の条件下ではもとより高温下長時間溶融滞留させてもバリの出ない組成物を開発すべく鋭意研究の結果本発明の組成物に到達した。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、本発明は、

- (1)、(A)固有粘度0.35以上のポリエチレンテレフタレート9.9～50重量%
- (B)グリシジルメタクリレート5モル%以上を含むビニル系共重合体0.1～50重量%
- からなるポリエステル成形材料。
- (2)、(A)固有粘度0.35以上のポリエチレンテレ

タレート 9.8.9 へ 5 重量%

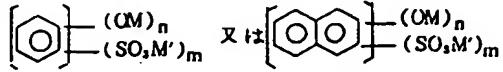
④グリジルメタクリレート 5 モル%以上を含むビニル系共重合体 0.1 ～ 5.0 重量%

⑤分子量 2000 以上の脂肪族ポリエスチル 1 ～ 1.0 重量%

からなるポリエスチル成形材料。

又、その実施態様として、

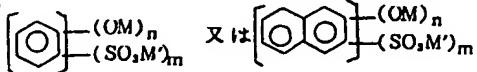
(3)、(4)成分のポリエチレンテレフタレートが一般式



(式中の M 及び M' は同一又は相異なるアルカリ金属、n 及び m は 1 又は 2 である。) で表される化合物を 0.05 ～ 5 重量% 含有するポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第 1 項のポリエスチル成形材料。

(4)、(5)成分のポリエチレンテレフタレートが一般式



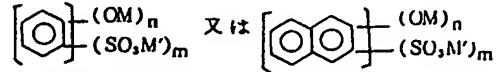
溶液中 35 ℃ で求めた固有粘度は、0.35 以上が好ましく、0.45 以上が更に好ましい。上述のポリエチレンテレフタレートは、通常の製造方法、例えば溶融重合反応、又はこれと固相重合反応と組合せた方法等により容易に製造できる。④成分として用いられるグリジルメタクリレートを含むビニル系共重合体は公知のものが用い得られる。例えばグリジルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、グリジルメタクリレート/ステレン共重合体、グリジルメタクリレート/ステレン/アクリロニトリル共重合体、グリジルメタクリレート/メチルメタクリレート/ステレン共重合体、グリジルメタクリレート/ブチルアクリレート/ステレン共重合体などであり、グリジルアクリレート/ステレン/アクリロニトリル共重合体が好ましい。ビニル系共重合体中のグリジルアクリレートの量は 5 モル% 以上が必要である。5 モル% 未満ではパリ抑制効果が充分でない。上記④成分の配合量は全組成中 0.1 ～ 5.0 重量% であり、好ましくは 0.5 ～ 2.5

(式中の M 及び M' は同一又は相異なるアルカリ金属、n 及び m は 1 又は 2 である。) で表される化合物を 0.05 ～ 5 重量% 含有するポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第 3 項のポリエスチル成形材料。

を提供する。

本発明において、(4)成分として用いられるポリエチレンテレフタレートは、一般式



(式中の M 及び M' は同一又は相異なるアルカリ金属、n 及び m は 1 又は 2 である。) で表される化合物 0 ～ 5 重量% を含有し、少なくとも 80 モル% 以上、好ましくは 90 モル% 以上のエチレンテレフタレートの繰り返し単位を含むポリエスチルであれば良く、この範囲において他の酸成分及び/又はグリコール成分を共重合していても良い。得られる変性ポリエチレンテレフタレートのフェノール/テトラクロロエタン (6/4 重量比) 混合

重量% である。配合量が 0.1 重量% 未満では、パリを抑制するに充分な溶融粘度を高めることができず、5.0 重量% を越えると溶融粘度が高くなり過ぎて流动性が小さくなり過ぎてしまい好ましくない。

本発明の(5)成分として用いられる脂肪族ポリエスチルは、例えばコハク酸、グルタル酸、アシビン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アセライン酸、ドデカン酸等の二塩基酸と、エチレングリコール、1,2-ブロビレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ポリカプロラクトン、3-メチル-1,5-ペシタジオール等のグリコールとからなるポリエスチルを挙げることができる。特に好ましいポリエスチルの例としては、ポリブチレンアジベート、ポリブロビレンセバケート、ポリブチレンセバケートを挙げることができる。これらのポリエスチルは単独で用いても良く、或いは 2 種以上を併用しても良い。これらのポリエスチルの分子量は、成

形加工時のガス発生や成形部品からの揮発性等から、2000以上が必要であり、好ましくは4000以上である。上記④成分の配合量は全組成中1～10重量%であり、好ましくは2～8重量%である。配合量が1重量%未満では、90℃以下の金型温度で充分な結晶性を有する成形品を得ることが困難であり、熱変形温度の低い成形品しか得られない。10重量%を超えると、耐熱性が低下して機械的性質の劣った成形品となるため好ましくない。本発明には各種の強化材を用い得る。強化材としては、ガラス繊維、カーボン繊維、アルミニウム繊維、アスペスト繊維、ウオラストナイト、チタン酸カリウム繊維、アラミド繊維等強化作用を発現するものであれば一般の公知のものが用い得る。強化作用を発現するためには、繊維長(l)と同径(d)の比の値l/dが1.0以上の繊維が好ましい。価格や強化作用発現の面からガラス繊維やカーボン繊維が好ましく、ガラス繊維が特に好ましい。

本発明の成形材料に対する強化材の配合量は、前記(A)+(B)又は(A)+(C)+(D)組成物100重量部に

分進み、引張り強さやアイソット衝撃強度等の機械的性質や熱変形温度に優れ、成形加工において、極めてバリ発生の少ない成形品が得られるようになつた。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例により限定されるものではない。例中「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

参考例1

ポリエチレンテレフタレートの重合

テレフタル酸ジメチル100部、エチレングリコール71部、p-フェノールスルホン酸ジナトリウム又は2-ナフトール-6-スルホン酸ジナトリウム0～1部、酢酸マンガン四水塩物0.05部、三酸化アンチモン0.05部を反応器に仕込み、窒素気流下180～200℃で3時間エステル交換反応を行つた。大部分のメタノールを留出させた後、トリメチルホスフェート0.03部を加え、次に260℃に昇温成圧し、0.5mmHgの真空下280℃で3時間重合反応を行つた。得られたポ

リマーは白色で、融点260℃(DSC法パーキンエルマー2C型)、固有粘度が0.65であつた。以下、このポリマーをPETと云う。

更に本発明の組成物には、その実用性を損なわない範囲で、タルクやマイカ等の充填剤、紫化線安定剤、酸化防止剤、熱安定剤、離型剤や着色剤を配合することができる。

本組成物は、従来から普通に使用されている金型温度130℃以上では勿論のこと、90℃以下の低い金型温度での射出成形条件でも結晶化が充

分進み、引張り強さやアイソット衝撃強度等の機械的性質や熱変形温度に優れ、成形加工において、極めてバリ発生の少ない成形品が得られるようになつた。

参考例2

脂肪族ポリエステルの重合

アジピン酸ジメチル100部、1,4-ブタンジオール141部、テトラプロピルチタネート0.05部を反応器に仕込み、窒素気流下160～210℃で3時間エステル交換反応を行つた。大部分のメタノールが留出した後、260℃に昇温成圧し、0.5mmHgの真空下3時間重合反応を行つた。融点45℃(DSC法パーキンエルマー2C型)、固有粘度0.35のポリエステルを得た。以下このポリマーをポリエステル(A)と云う。

同様にセバシン酸ジメチルと1,2-プロピレングリコールを反応させて融点25℃、固有粘度0.3のポリマーを得た。以下このポリマーをポリエステル(B)と云う。

実施例1～8、比較例1～3

第1表に示す組成に計量した後、回転式ドラム

式プレンダーで10分配合した後、70%ペント式单轴押出機のホッパーに投入し、バレル温度260-280-280°Cで溶融混練後ペレットにした。得られたペレットを140°Cで5時間減圧乾燥後、IS-150E(東芝機械製)射出成形機で、90×66×1mmの平板金型を用いて、シリンド-温度285-280-280-260°C、射出圧力600-1000kg/cm²、成形サイクル30秒、金型温度85°Cで充填不足にならない射出圧力に、更にその圧力に5%加えた圧力で成形を行ない、得られた成形品のバリの出具合を観察した。又同じ成形機で、ASTM1号ダンベルとタンザクの成形を行つた。得られた試験片を使用して、ASTM D638に準じて引張り強さを、ASTM D256に準じて、ノツチ付Izod衝撃強度を、ASTM D648に準じて18.6kg/cm²荷重下の熱変形温度を測定した。以下同様に評価した結果を比較例と共に第1表に示した。

(備考)バリの発生は次に示す3段階で評価した。

A:バリは認められない。

B:ゲート附近に多少バリが認められる。

C:全周囲にバリが認められる。

第1表

	PET (%)	8) ビニル系 共重合体 (%)	4) ガラス 繊維 (%)	引張強さ (kg/cm ²)	アイソツト 衝撃強さ (kg.cm/cm)	熱変形 温度 (18.6kg/ cm ²) (°C)	バリ
実 施 例	1) 9.9.9	0.1	—	800	2.5	80	B
	2) 9.9.5	0.5	—	800	3.0	85	A
	3) 9.0	1.0	—	950	4.0	100	A
	4) 7.5	2.5	—	1000	4.5	110	A
	5) 5.0	5.0	—	950	4.0	90	A
	6) 6.9	1	30	1400	9.5	180	A
	7) 1.69	1	30	1500	11.0	220	A
	8) 2.69	1	30	1500	10.5	220	A
比 較 例	1) 1.00	—	—	700	2.0	70	C
	2) 9.9.95	0.05	—	710	2.0	70	C
	3) 7.0	—	30	1350	8.0	140	C

- 1). P-エノールスルホン酸ジナトリウム1%含有したポリエチレンテレフタレート
- 2). 2-ナフトール-6-スルホン酸ジナトリウムを1%含有したポリエチレンテレフタレート
- 3). ブレンマー-CP510SA[グリシジルメタクリレート/ステレン/アクリロニトリル共重合体(日本油脂社製)]
- 4). 03MA429(旭ファイバーグラス社製)

実施例9~12

実施例1~8に示した方法に準じて各種のグリシジルメタクリレートを含むビニル系共重合体を1重量%配合した結果を第2表に示した。

第2表

	1) PET (%)	2) ビニル系 共重合体 (%)	3) ガラス 繊維 (%)	引張強さ (kg/cm ²)	アイソツト 衝撃強さ (kg.cm/cm)	熱変形温度 (18.6kg/ cm ²) (°C)	バリ
実 施 例	9) 6.9	2) 1	30	1450	1.0.0	210	A
	10) 6.9	3) 1	30	1450	1.0.5	210	A
	11) 6.9	4) 1	30	1450	1.0.5	210	A
	12) 6.9	5) 1	30	1500	1.1.5	220	A

- 1). P-エノールスルホン酸ジナトリウム0.5%含有したポリエチレンテレフタレート
- 2). ブレンマー-CP50[グリシジルメタクリレート/メチルメタクリレート/ステレン共重合体]
- 3). ブレンマー-CP50S[グリシジルメタクリレート/ステレン共重合体]
- 4). ブレンマー-CP50M[グリシジルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体]
- 5). ブレンマー-CP20SA[グリシジルメタクリレート/ステレン/アクリロニトリル共重合体]
- 6). 03MA429(旭ファイバーグラス社製)

実施例13~15

実施例1~8に示した方法に準じて脂肪族ポリエスチルを含む場合の結果を第3表に示した。

第3表

	1) PET (%)	2) ビニル 系共重 合体 (%)	3) ガラス 繊維 (%)	4) 脂肪族 ポリエ スチル (%)	引張強さ (kg/cm ²)	アイソツト 衝撃強さ (kg.cm/cm)	熱変形温 度 (18.6 kg/cm ²) (°C)	バリ
実 施 例	13) 6.7	1	30	4) 2	1450	1.0.0	225	A
	14) 6.5	1	30	5) 4	1400	1.1.0	220	A
	15) 7.1	1	30	5) 8	1250	9.0	200	A

- 1). P-エノールスルホン酸ジナトリウム0.5%含有したポリエチレンテレフタレート
- 2). ブレンマー-CP20SA[グリシジルメタクリレート/ステレン/アクリロニトリル共重合体](日本油脂社製)
- 3). 03MA429(旭ファイバーグラス社製)
- 4). ポリブレンアジペート(分子量6000)
- 5). ポリカプロラクトン(分子量70000)

(日本
油脂
社
製)

特許出願人 旭化成工業株式会社

手続法

書(自発)

補正の内

昭和61年 4月10日 (1) 明細書第4頁第20行の「効果があるか、」を

特許庁長官 宇賀道郎

「効果があるが、」に訂正する。

1. 事件の表示

昭和61年特許願第28898号

(2) 同第5頁第2行の「加工強度」を「加工温度」

2. 発明の名称

ポリエスチル成形材料

に訂正する。

(3) 同第9頁第15行及び第17行の「グリシジル

3. 補正をする者

事件との関係: 特許出願人

アクリレート」を「グリシジルメタクリレート」

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

に訂正する。

代表取締役社長 世古真臣



以上

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

特許願
61.4.10

紙の通り

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.